

# Patent [19]

[11] **Patent Number:** 2001294612

[45] **Date of Patent:** Oct. 23, 2001

---

## [54] CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION AND POLYMERIZATION METHOD

[21] Appl. No.: 2000108406 JP2000108406 JP

[22] Filed: Apr. 10, 2000

[51] Int. Cl.<sup>7</sup> C08F00469 ; C08F01000

### [57] ABSTRACT

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a catalyst having an industrially high polymerization activities, and capable of simultaneously satisfying the effect of producing a polyolefin having a high molecular weight and a narrow molecular weight distribution, and the effect of producing only a small amount of by-products such as low molecular weight 1-alkenes and low molecular weight alkanes, and further to provide a method for producing an olefin by using the catalyst.

**SOLUTION:** This catalyst for olefin polymerization consists of a supported chromium oxide catalyst supported on an inorganic oxide carrier and fired in a nonreducing atmosphere in combination with a specific organoaluminum compound and a specified organic compound. The method for polymerizing the olefin comprises using the catalyst.

\* \* \* \* \*

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-294612

(P2001-294612A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターミナル (参考)

C 0 8 F 4/69

C 0 8 F 4/69

4 J 0 2 8

10/00

10/00

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-108406 (P2000-108406)

(22) 出願日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 長谷部 公一

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 野崎 貴司

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

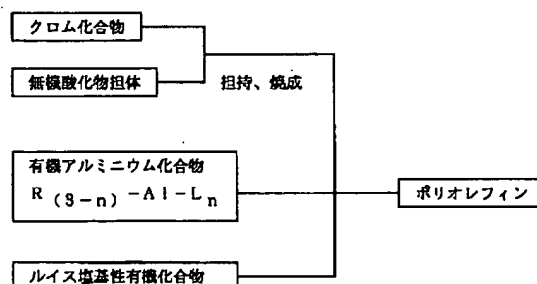
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒および重合方法。

(57) 【要約】 (修正有)

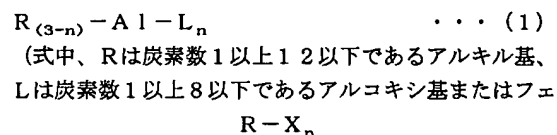
【課題】 本発明は、工業的に充分な高い重合活性を有し、高い分子量でかつ分子量分布の狭いポリオレフィンを製造でき、なおかつ低分子量1-アルケン類および低分子量アルカン類等の副生成物の生成の少ないという効果を同時に満足する触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 無機酸化物担体上に支持され非還元雰囲気下で焼成された酸化担持クロム触媒と特定の有機アルミニウム化合物と特定の有機化合物とを組み合わせるオレフィン重合用触媒およびこれを用いたオレフィン重合方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機酸化物担体上にクロム化合物を担持し、非還元雰囲気下において300℃から1100℃で焼成することを特徴とする担持クロム触媒と、下記一般式(1)で表される有機アルミニウム化合物と、ルイス塩基性有機化合物とを組み合わせる重合触媒。



(式中、Rは炭素数4以上であるアルキル基またはアリール基、Xはアルコキシ基・フェノキシ基・エステル基

$$R1-CO-R2$$

(式中、R1は炭素数4以上であるアルキル基またはアリール基、R2は炭素数6以下であるアルキル基またはアリール基)

【請求項4】 該一般式(1)中のアルキル基Rに含まれる炭素数が6以上12以下であり、実数nの値が0.5以上1未満であることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の重合触媒。

【請求項5】 請求項1から4のいずれかに記載の重合触媒を用いることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【請求項6】 該オレフィンの重合方法が、該担持クロム触媒と、該一般式(1)で表される有機アルミニウム化合物と、該一般式(2)または(3)からなる群に含まれる該ルイス塩基性有機化合物との反応を重合反応器内において行うことを特徴とする請求項1乃至5記載のオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、この担持クロム触媒と特定の有機アルミニウム化合物と特定の有機化合物を含むオレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、オレフィンの重合用触媒として遷移金属化合物をシリカ等の無機酸化物担体に担持させたものを使用することはよく知られている。しかし、これらの触媒を使用する場合、通常のチーグラー触媒において分子量調節剤として一般に使用されている水素は重合活性を著しく低下させるため、工業的には使用されていない。このため、この遷移金属化合物をシリカ等の無機酸化物担体に担持させた触媒を用いて得られる重合体の平均分子量は重合温度に大きく依存し、特に市販に適した平均分子量5～10万の重合体は一般に100～200℃の温度で得られることも知られている。

【0003】 この様な触媒においては担体の組成、担持構造、細孔容積、平均細孔径などの触媒の特性が焼成温度により変化する。このため、この触媒により得られた重合体においては分子量、分子量分布などの物性にも触媒の焼成温度が顕著に影響する。例えば、焼成温度が低

ノキシ基であり、nは0を越えて1未満の実数)

【請求項2】 該ルイス塩基性有機化合物が周期律表の5b族および6b族からなる群の少なくとも一種の原子を一つ以上含むことを特徴とする、請求項1に記載の重合触媒。

【請求項3】 該ルイス塩基性有機化合物が一般式(2)または(3)からなる群に含まれることを特徴とする、請求項1あるいは2に記載の重合触媒。



およびアミノ基からなる群の少なくとも一種の置換基、nは1以上4以下の整数)



い場合には分子量の高い重合体得られるが、分子量分布が広がる。分子量分布が広いことは、成形加工性が良くなるが、その反面衝撃強度などの重合体の物理的性質が悪くなる等の問題がある。そこで、様々な研究者によって分子量が高くなかつ分子量分布の狭い重合体得られる触媒の研究が行われてきた。例えば、特開平10-130321号公報には、触媒を焼成後に水分含有不活性ガス混合物で処理する技術が開示されている。しかしながら、この文献では水以外の化合物で処理する技術に関しては全く検討されておらず、この技術を90℃以下の重合温度での重合に適用した場合には分子量分布を十分に狭くすることができなかった。

【0004】 一方、オレフィンの重合において、クロム系触媒に有機アルミニウム化合物を使用することはすでに公知であり、例えば特公昭47-23176、特公平3-23564号公報等に記載されている。しかしながら、いずれの研究においても、製造される重合体の分子量分布を制御する技術に関しては不十分であった。また、分子量分布の広いポリオレフィンには低分子量成分が含まれる割合が多く、ポリオレフィンの衝撃強度等の機械特性を悪化させるのはこの低分子量成分であることが広く知られている。これらのことから、分子量が高くなかつ低分子量成分の割合が少ないポリオレフィンを製造する技術が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、工業的に充分な高い重合活性を有し、高い分子量でかつ分子量分布の狭いポリオレフィンを製造でき、なおかつ低分子量1-アルケン類および低分子量アルカン類等の副生成物の生成の少ないという効果を同時に満足する触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 課題を解決するにあたり、本発明者は触媒中には様々な活性点が存在しており、活性点の種類により生成するポリオレフィンの分子量が異なると考えた。すなわち、活性中心であるクロム

種の周囲の空間が比較的空いている活性点において、低分子量成分が主に生成していると考えた。そこで、この活性点を選択的に被毒することにより、重合活性にはそれほど影響を与えずに低分子量成分の割合のみを低下させることが可能になると考えた。

【0007】この考えに基づき、本発明者は種々検討した結果、無機酸化物担体上に支持され非還元雰囲気下で焼成された酸化担持クロム触媒と特定の有機アルミニウム化合物とルイス塩基性有機化合物を使用することにより、重合温度に関わらず高い分子量でなおかつ分子量分布の狭いポリオレフィンが低分子量アルカン類等の副生成物の発生が抑制されることにより効率的に製造できることを見いだした。

【0008】すなわち本発明は、(A) 無機酸化物担体上にクロム化合物を担持し、非還元雰囲気下において3



(式中、Rは炭素数4以上であるアルキル基またはアリール基、Xはアルコキシ基・フェノキシ基・エステル基



(式中、R1は炭素数4以上であるアルキル基またはアリール基、R2は炭素数6以下であるアルキル基またはアリール基)

【0010】(D) 該一般式(1)中のアルキル基Rに含まれる炭素数が6以上12以下であり、実数nの値が0.5以上1未満であることを特徴とする、上記(A)から(C)のいずれかに記載の重合触媒。

(E) 上記(A)から(D)のいずれかに記載の重合触媒を用いることを特徴とするオレフィンの重合方法。

(F) 該オレフィンの重合方法が、該担持クロム触媒と、該一般式(1)で表される該有機アルミニウム化合物と、該一般式(2)または(3)からなる群に含まれる該ルイス塩基性有機化合物との反応を重合反応器内において行うことを特徴とする上記(A)乃至(E)記載のオレフィンの重合方法である。

【0011】本発明を詳細に説明するに、無機酸化物担体上にクロム化合物を担持し、非還元雰囲気下において焼成することにより製造された担持クロム触媒と一般式

(1)で表される有機アルミニウム化合物と一般式

(2)および(3)からなる群に含まれるルイス塩基性有機化合物との反応は重合反応器内において行われることが好ましい。本発明におけるクロム化合物を支持する担体は無機酸化物担体であり、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア等が挙げられるが、シリカおよびシリカアルミナが好ましく、特に比表面積が200~800m<sup>2</sup>/gで平均粒径が50~150μmで細孔容積が1.0~2.5cm<sup>3</sup>/gのシリカおよびシリカアルミナが特に好ましい。

【0012】これらの担体に酸化クロムを担持させるには、適当なクロム化合物を例えば含浸、蒸留、昇華等の種々の方法によってこれらの担体に担持させ、その後焼

00℃から1100℃で焼成することを特徴とする担持クロム触媒と、下記一般式(1)で表される有機アルミニウム化合物と、ルイス塩基性有機化合物とを組み合わせる重合触媒。



(式中、Rは炭素数1以上12以下であるアルキル基、Lは炭素数1以上8以下であるアルコキシ基またはフェノキシ基であり、nは0を越えて1未満の実数)

【0009】(B) 該ルイス塩基性有機化合物が周期律表の5b族および6b族からなる群の少なくとも一種類の原子を一つ以上含むことを特徴とする、上記(A)に記載の重合触媒。

(C) 該ルイス塩基性有機化合物が一般式(2)または(3)からなる群に含まれることを特徴とする、上記(A)あるいは(B)に記載の重合触媒。



およびアミノ基からなる群の少なくとも一種類の置換基、nは1以上4以下の整数)



成することによって容易に酸化クロムを担持させることができる。しかしてその担持させる前のクロム化合物としては、クロムの酸化物、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、リン酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩、アルコラート、有機化合物等が挙げられる。特に好ましいクロム化合物としては、三酸化クロム、アセトン酸クロム、硫酸クロム、ブチルクロメート等が挙げられる。これらのクロム化合物は、無機酸化物担体に担持させた後、焼成することによって活性化される。担持されるクロム化合物の量は、担体に対するクロム原子の重量にして10%以下、好ましくは0.1~5%である。

【0013】本発明の焼成時の、非還元雰囲気下とは、一般には酸素の存在下で行うが、空气中、不活性ガスの存在下、あるいは減圧下で行うことも可能である。また、焼成温度は通常300~1100℃、好ましくは500℃~800℃の温度範囲において、数分~数十時間、特に好ましくは1~10時間で行われる。無機酸化物担体上にクロム化合物を担持し、非還元雰囲気下において焼成活性化することにより製造された担持クロム触媒と特殊な有機アルミニウム化合物とルイス塩基性有機化合物を組み合わせる重合触媒の存在下にオレフィンを重合する方法において、使用する有機アルミニウム化合物は一般式(1)で表される。



【0014】(式中、Rは炭素数1以上12以下であるアルキル基、Lは炭素数1以上8以下であるアルコキシ基またはフェノキシ基であり、nは0を越えて1未満の実数)

一般式(1)で表される有機アルミニウム化合物において、アルミニウム原子に対するアルコキシ基あるいはフェノキシ基のモル比が0を越えて1未満であり、好まし

くは0.5以上1未満であり、さらに好ましくは0.8以上1未満である。

【0015】一般式(1)で表される有機アルミニウム化合物の有するアルキル基Rに含まれる炭素数は1以上12以下であり、好ましくは6以上12以下である。そのアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、シクロブチル、ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、2-エチルプロピル、シクロペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、1-メチルヘプチル、2-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、4-メチルヘプチル、5-メチルヘプチル、6-メチルヘプチル、1-エチルヘキシル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、4-エチルヘキシル、1-プロピルペンチル、2-プロピルペンチル、ノニル、1-メチルオクチル、2-メチルオクチル、3-メチルオクチル、4-メチルオクチル、5-メチルオクチル、6-メチルオクチル、7-メチルオクチル、1-エチルヘプチル、2-エチルヘプチル、3-エチルヘプチル、4-エチルヘプチル、5-エチルヘプチル、1-プロピルヘキシル、2-プロピルヘキシル、3-プロピルヘキシル等が挙げられる。

【0016】一般式(1)で表される有機アルミニウム化合物の有するLのアルコキシ基に含まれる炭素数は1以上8以下であり、そのアルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、1-メチルエトキシ、ブトキシ、1-メチルプロポキシ、1, 1-ジメチルエトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシ、オクトキシ、2-エチルヘキソキシ等が挙げられる。一般式(1)で表される有機アルミニウム化合物の有するLのフェノキシ基に含まれる炭素数は6以上20以下であり、そのアルコキシ基としては、例えばフェノキシ、クレゾキシ、チモキシ、カルバクロキシ、2, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-メチルフェノキシ、ナフトキシ、アントロキシ等が挙げられる。

【0017】これらの一般式(1)で表される有機アルミニウム化合物は、アルミニウムトリアルキル類とアルコール類あるいはフェノール類を既知の方法により反応させることにより容易に製造することができる。たとえ



(式中、Rは炭素数4以上であるアルキル基またはアリール基、Xはアルコキシ基・フェノキシ基・エステル基



(式中、R1は炭素数4以上であるアルキル基またはアリール基、R2は炭素数6以下であるアルキル基またはアリール基)

【0021】一般式(2)で表されるルイス塩基性有機化合物の有するアルキル基Rに含まれる炭素数は4以上

ば、アルミニウムトリアルキル類にアルコール類あるいはフェノール類を添加する方法、アルコール類あるいはフェノール類にアルミニウムトリアルキル類を添加する方法、アルミニウムトリアルキル類とアルコール類あるいはフェノール類とを同時に反応器に導入する方法等により製造することが可能である。また、重合系に直接これらの化合物を導入して反応させることも可能である。さらには、アルミニウム原子に対するアルコキシ基あるいはフェノキシ基のモル比が1以上の有機アルミニウム化合物、例えばアルミニウムエチルジエトキシド、とアルミニウム原子に対するアルコキシ基あるいはフェノキシ基の比率の低い有機アルミニウム化合物、例えばアルミニウムトリエチルとを混合し、反応させることにより合成してもよい。

【0018】なお、これらの一般式(1)で表される有機アルミニウム化合物は単独で用いてもよいし、二種類以上を併用することも可能である。しかし、担持クロム触媒と有機アルミニウム化合物との組み合わせ、すなわち本発明の触媒の使用方法は、重合反応器内に両成分を別々に供給することが好ましい。具体的には、担持クロム触媒と有機アルミニウム化合物を別々の貯槽からそれぞれ独立の配管を通じて重合器に添加し、重合器内で初めて担持クロム触媒と有機アルミニウム化合物とが接触し反応することが好ましい。オレフィン重合時の両成分の割合は、Al/Cモル比で通常0.01~100、好ましくは0.1~50の範囲内である。

【0019】無機酸化物担体上にクロム化合物を担持し、非還元雰囲気下において焼成活性化することにより製造された担持クロム触媒と特殊な有機アルミニウム化合物とルイス塩基性有機化合物を組み合わせる重合触媒の存在化にオレフィンを重合する方法において、使用するルイス塩基性化合物は5b族および6b族からなる群の少なくとも一種の原子を一つ以上含むことが好ましい。この5b族および6b族とは、一般に使用されている元素周期表に記載されているものであり、具体的には窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル、ポロニウム等を指す。さらに好ましくは一般式(2)および(3)からなる群に含まれるルイス塩基性有機化合物である。

【0020】

... (2)

およびアミノ基からなる群の少なくとも一種の置換基、nは1以上4以下の整数)

... (3)

であり、好ましくは6以上12以下である。そのアルキル基としては、例えばブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、シクロブチル、ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、

2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、2-エチルプロピル、シクロペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、1-メチルヘプチル、2-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、4-メチルヘプチル、5-メチルヘプチル、6-メチルヘプチル、1-エチルヘキシル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、4-エチルヘキシル、1-プロピルペンチル、2-プロピルペンチル、ノニル、1-メチルオクチル、2-メチルオクチル、3-メチルオクチル、4-メチルオクチル、5-メチルオクチル、6-メチルオクチル、7-メチルオクチル、1-エチルヘプチル、2-エチルヘプチル、3-エチルヘプチル、4-エチルヘプチル、5-エチルヘプチル、1-プロピルヘキシル、2-プロピルヘキシル、3-プロピルヘキシル等が挙げられる。そのアリール基としては、たとえばフェニル基、1-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、1, 3-ジメチルフェニル基、1, 3, 5-トリメチルフェニル基、1-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、1, 3-ジエチルフェニル基、1, 3, 5-トリエチルフェニル基、1-プロピルフェニル基、2-プロピルフェニル基、3-プロピルフェニル基、1, 3-ジプロピルフェニル基、1, 3, 5-トリプロピルフェニル基、1-ブチルフェニル基、2-ブチルフェニル基、3-ブチルフェニル基、1, 3-ジブチルフェニル基、1, 3, 5-トリブチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0022】一般式(2)で表される有機化合物の有する置換基Xはアルコキシ基・フェノキシ基・エステル基およびアミノ基からなる群の少なくとも一種の置換基である。そのアルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、1-メチルエトキシ、ブトキシ、1-メチルプロポキシ、1, 1-ジメチルエトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシ、オクトキシ、2-エチルヘキソキシ等が挙げられる。そのフェノキシ基としては、例えばフェノキシ、クレゾキシ、チモキシ、カルバクロキシ、2, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-メチルフェノキシ、ナフトキシ、アントロキシ等が挙げられる。そのエステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基、プロピルエステル基、フェニルエステル基等が挙げられる。そのアミノ基としては、例えばN, N-ジメチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基等が挙げられる。これらの置換基Xは1分子内に複数種類のものが複数個存在していてもよい。

【0023】一般式(3)で表されるルイス塩基性有機化合物の有するアルキル基R1に含まれる炭素数は4以上であり、好ましくは6以上12以下である。そのアルキル基としては、例えばブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、シクロブチル、ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、

1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、2-エチルプロピル、シクロペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、1-メチルヘプチル、2-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、4-メチルヘプチル、5-メチルヘプチル、6-メチルヘプチル、1-エチルヘキシル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、4-エチルヘキシル、1-プロピルペンチル、2-プロピルペンチル、ノニル、1-メチルオクチル、2-メチルオクチル、3-メチルオクチル、4-メチルオクチル、5-メチルオクチル、6-メチルオクチル、7-メチルオクチル、1-エチルヘプチル、2-エチルヘプチル、3-エチルヘプチル、4-エチルヘプチル、5-エチルヘプチル、1-プロピルヘキシル、2-プロピルヘキシル、3-プロピルヘキシル等が挙げられる。そのアリール基としては、たとえばフェニル基、1-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、1, 3-ジメチルフェニル基、1, 3, 5-トリメチルフェニル基、1-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、1, 3-ジエチルフェニル基、1, 3, 5-トリエチルフェニル基、1-プロピルフェニル基、2-プロピルフェニル基、3-プロピルフェニル基、1, 3-ジプロピルフェニル基、1, 3, 5-トリプロピルフェニル基、1-ブチルフェニル基、2-ブチルフェニル基、3-ブチルフェニル基、1, 3-ジブチルフェニル基、1, 3, 5-トリブチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0024】一般式(3)で表されるルイス塩基性有機化合物の有するアルキル基R2に含まれる炭素数は1以上6以下であり、好ましくは1以上4以下である。そのアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、シクロブチル、ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、2-エチルプロピル、シクロペンチル、ヘキシル等が挙げられる。そのアリール基としては、フェニル基等が挙げられる。

【0025】一般式(2)および(3)からなる群に含まれるルイス塩基性有機化合物は、重合時に複数種類のものが併用されてもよい。しかし、担持クロム触媒とルイス塩基性有機化合物との組み合わせ、すなわち本発明の触媒の使用方法は、重合反応器内に両成分を別々に供給することが好ましい。具体的には、担持クロム触媒とルイス塩基性有機化合物とを別々の貯槽からそれぞれ独立の配管を通じて重合器に添加し、重合器内で初めて担持クロム触媒とルイス塩基性有機化合物とが接触し反応することが好ましい。オレフィン重合時の両成分の割合は、有機化合物/Crモル比で通常0.01~10

0、好ましくは0.1～50、さらに好ましくは0.3～5の範囲内である。

【0026】本発明の触媒を用いて重合しうるオレフィンには1-オレフィンであり、特にエチレンが好ましい。さらに、本発明の触媒はエチレンとプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン等のモノオレフィンとの共重合、あるいはさらに1,3-ブタジエン、イソプレン等のジエンの共存下での重合に用いることも可能である。

【0027】重合方法としては、通常の懸濁重合、溶液重合、気相重合が可能である。懸濁重合、溶液重合の場合は触媒を重合溶媒、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素とともに反応器に導入し、不活性雰囲気下にエチレンを0.1MPa～20MPaに圧入して、室温ないしは320℃の温度で重合を行うことができる。一方、気相重合はエチレンを0.1MPa～5MPaの圧力で、室温ないし120℃の温度条件下で、エチレンと触媒との接触が良好になるよう流動床、移動床あるいは攪拌によって混合を行う等の手段を講じて重合を行うことが可能である。

【0028】本発明の該オレフィンの重合方法が、該担持クロム触媒(成分1)と、該一般式(1)で表される該有機アルミニウム化合物(成分2)と、該一般式

(2)または(3)からなる群に含まれる該ルイス塩基性有機化合物(成分3)との反応を重合反応器内において行うとは、重合反応器に導入する前に上記3つの成分の一部または全部を予め反応させておく方法もあるが、ここでは上記3成分をそれぞれ重合反応器に導入してから、重合反応器の内部で上記3成分を反応させることである。

【0029】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施例および比較例によって詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、図1は本発明に含まれる技術内容の理解を助けるためのフローチャート図であり、本発明はその要旨を逸脱しない限りフローチャート図に制約を受けない。

【0030】実施例中の触媒活性とは、モノマー圧力1MPa、触媒成分(A)1g、一時間当たりのポリマー生成量(g)を表す。ポリマーのメルトインデックス(MI)は、ASTM-D1238に従い、温度190℃、荷重2.16kgで測定した。実施例中の1-ヘキセン発生量とは、ポリマー1gの製造に対して発生した1-ヘキセンの発生量(mg)を表す。発生した1-ヘキセンは、重合後のスラリーの上澄みをガスクロマトグラフィーにより分析し、定量した。実施例中の密度はJIS、K6760の密度勾配管法により測定した。実施例中の沸騰ヘプタン抽出率は得られたポリオレフィンに

含まれる低分子量成分の割合を示す尺度であり、得られたポリマーを沸騰ヘプタン中で環流下6時間ソックスレー抽出を行い、抽出された重量( $\delta W$ )を元のポリマーの重量( $W$ )で割り100を掛けることにより算出された値であり、重量分率(wt%)で表される。

沸騰ヘプタン抽出量(wt%)= $\delta W/W \times 100$

【0031】

【実施例1】三酸化クロム4ミリモルを蒸留水80ミリリットルに溶解し、この溶液中にシリカ(W. R グレー スアンドカンパニ製グレード952)20gを浸漬し、室温にて1時間攪拌後、このスラリーを加熱して水を留去し、続いて120℃にて10時間減圧乾燥を行った後、800℃にて5時間乾燥空気を流通させて焼成し、クロムを1.0重量%含有した担持クロム触媒(触媒成分(A))を得た。

【0032】一方、有機アルミニウム化合物(触媒成分(B))として、エタノールとアルミニウムトリオクチルとをモル比0.9:1で反応させることにより得られた化合物を使用した。一方、ルイス塩基性有機化合物(触媒成分(C))として2-ヘキサノンを使用した。

【0033】有機アルミニウム化合物0.4ミリモルを脱水脱酸素したヘキサン0.8リットルとともに、内部を真空脱気し窒素置換した内容積1.5リットルのオートクレープに入れた。次いで、オートクレープの内部を80℃に保ち、水素を0.05MPa圧力が上がるまで添加し、1-ブテンを5ミリリットル添加し、エチレンを添加して全圧を0.98MPaとした。この後に触媒成分(B)0.4ミリモルを添加し、続いて触媒成分(C)0.004ミリモルを添加し、担持クロム触媒50ミリグラムを添加することにより重合を開始した。エチレンを補給することにより全圧を0.98MPaに保ちつつ30分間重合を行った。この重合により得られたポリマーの収量、触媒活性、得られたポリマーのMIおよび密度、沸騰ヘプタン抽出率の値を表1に示す。

【0034】

【実施例2】触媒成分(C)として使用した2-ヘキサノンの量を0.02ミリモルとした他は、実施例1と同様の操作を行った。この重合により得られたポリマーの収量、触媒活性、得られたポリマーのMIおよび密度、沸騰ヘプタン抽出率の値を表1に示す。

【0035】

【実施例3】触媒成分(C)として使用した2-ヘキサノンの量を0.05ミリモルとした他は、実施例1と同様の操作を行った。この重合により得られたポリマーの収量、触媒活性、得られたポリマーのMIおよび密度、沸騰ヘプタン抽出率の値を表1に示す。

【0036】

【実施例4】触媒成分(C)として2-ヘプタノンを使用した他は、実施例2と同様の操作で重合を行った。この重合により得られたポリマーの収量、触媒活性、得ら

れたポリマーのMIおよび密度、沸騰ヘプタン抽出率の値を表1に示す。

【0037】

【実施例5】触媒成分(C)としてアセトフェノンを使用した他は、実施例2と同様の操作で重合を行った。この重合により得られたポリマーの収量、触媒活性、得られたポリマーのMIおよび密度、沸騰ヘプタン抽出率の値を表1に示す。

【0038】

【実施例6】触媒成分(C)として4-メチルアニソールを使用した他は、実施例2と同様の操作で重合を行った。この重合により得られたポリマーの収量、触媒活性、得られたポリマーのMIおよび密度、沸騰ヘプタン抽出率の値を表1に示す。

【0039】

【実施例7】触媒成分(C)としてN,N-ジメチルアニリンを使用した他は、実施例2と同様の操作で重合を行った。この重合により得られたポリマーの収量、触媒活性、得られたポリマーのMIおよび密度、沸騰ヘプタン抽出率の値を表1に示す。

【0040】

【比較例1】触媒成分(B)として、エタノールとアルミニウムトリオクチルとをモル比1:1で反応させることにより得られた化合物を使用し、触媒成分(C)は使用しなかった他は、実施例1と同様の操作で重合を行った。この重合により得られたポリマーの収量、触媒活性、得られたポリマーのMIおよび密度、沸騰ヘプタン抽出率の値を表1に示す。

【0041】

【比較例2】触媒成分(B)として、アルミニウムトリオクチルを使用し、触媒成分(C)は使用しなかった他は、実施例1と同様の操作で重合を行った。この重合により得られたポリマーの収量、触媒活性、得られたポリマーのMIおよび密度、沸騰ヘプタン抽出率の値を表1に示す。

【0042】

【比較例3】触媒成分(C)としてアセトンを使用した他は、実施例1と同様の操作で重合を行った。この重合により得られたポリマーの収量、触媒活性、得られたポリマーのMIおよび密度、沸騰ヘプタン抽出率の値を表1に示す。

【0043】

【比較例4】触媒成分(C)としてエトキシエタンを使用した他は、実施例1と同様の操作で重合を行った。この重合により得られたポリマーの収量、触媒活性、得られたポリマーのMIおよび密度、沸騰ヘプタン抽出率の値を表1に示す。

【0044】

【比較例5】触媒成分(C)としてピペリジンを使用した他は、実施例1と同様の操作で重合を行った。この重合

により得られたポリマーの収量、触媒活性、得られたポリマーのMIおよび密度、沸騰ヘプタン抽出率の値を表1に示す。

【0045】

【比較例6】触媒成分(C)を使用しなかった他は、実施例1と同様の操作で重合を行った。この重合により得られたポリマーの収量、触媒活性、得られたポリマーのMIおよび密度、沸騰ヘプタン抽出率の値を表1に示す。

【0046】

【表1】



番号	触媒成分(B)		触媒成分(C)		重合結果				
	化合物	7Lコル/Al	化合物	添加量 mmol	ポリマー収量 g	触媒活性 g/g・触媒・h・MPa	MI g/10min	density g/cm <sup>3</sup>	沸騰ヘプタン抽出率 wt%
実施例1	イタノール/アルミニウムトリオクチル	0.90	2-ヘキサノン	0.004	108	44100	1.01	0.964	4.2
" 2	イタノール/アルミニウムトリオクチル	0.90	2-ヘキサノン	0.02	86	35300	0.95	0.964	3.6
" 3	イタノール/アルミニウムトリオクチル	0.90	2-ヘキサノン	0.05	70	28600	0.83	0.964	3.1
" 4	イタノール/アルミニウムトリオクチル	0.90	2-ヘプタノン	0.02	104	42500	0.99	0.963	4.0
" 5	イタノール/アルミニウムトリオクチル	0.90	アセトフェノン	0.02	110	44900	1.11	0.964	4.1
" 6	イタノール/アルミニウムトリオクチル	0.90	4-メチルアニソール	0.02	120	49000	0.73	0.963	4.5
" 7	イタノール/アルミニウムトリオクチル	0.90	N, N-ジメチルアニリン	0.02	73	29700	0.80	0.964	4.1
比較例1	イタノール/アルミニウムトリオクチル	1.00	なし	0	13	5300	1.24	0.963	10.5
" 2	アルミニウムトリオクチル	0	なし	0	83	34000	0.02	0.959	7.7
" 3	イタノール/アルミニウムトリオクチル	0.90	アセトン	0.02	115	46900	1.03	0.964	8.0
" 4	イタノール/アルミニウムトリオクチル	0.90	エトキシエタン	0.02	trace	trace	測定不能	測定不能	測定不能
" 5	イタノール/アルミニウムトリオクチル	0.90	ピペリジン	0.02	trace	trace	測定不能	測定不能	測定不能
" 6	イタノール/アルミニウムトリオクチル	0.90		0.02	trace	trace	測定不能	測定不能	測定不能

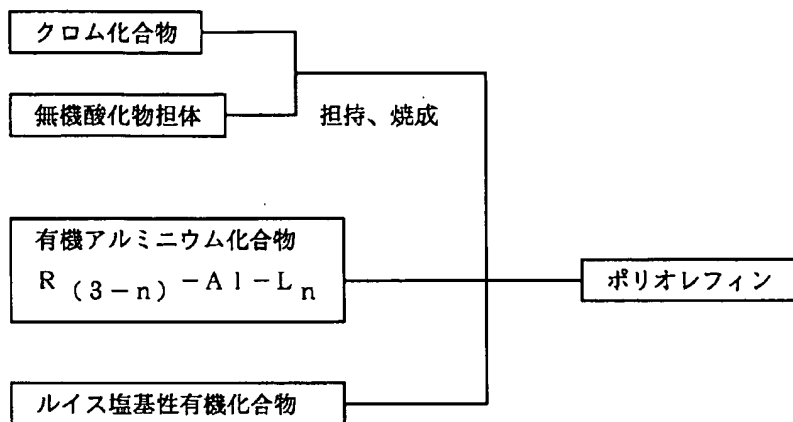
【0047】

【発明の効果】本発明により、工業的に充分な高い重合活性を有し、高い分子量でかつ分子量分布の狭いポリオレフィンを製造でき、なおかつ低分子量1-アルケン類および低分子量アルカン類等の副生成物の生成の少ない触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供するが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に含まれる技術の理解を助けるためのフローチャート図である。

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AC42A AC43A  
BA00A BA01B BB00A BB01B  
BC14B BC24B CB32C CB42C  
CB53C CB62C EA01 EB01  
EB02 EC01 EC02 FA02 FA03  
FA04 FA06 FA07 GA06